

201509347

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/04039

28.03.03

Rec'd PCT/PTO 27 SEP 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-238101

[ST.10/C]:

[JP2002-238101]

出 願 人

Applicant(s):

新日本製鐵株式会社

REC'D 20 JUN 2003

WIPO

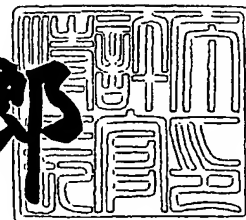
PCT

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3042097

【書類名】 特許願

【整理番号】 1024444

【提出日】 平成14年 8月19日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C23C 38/02

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術
 開発本部内

 【氏名】 本間、穂高

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術
 開発本部内

 【氏名】 中村 修一

【特許出願人】

 【識別番号】 000006655

 【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077517

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 石田 敬

 【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

 【識別番号】 100092624

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113918

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 亀松 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0018106

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量で、Si：2%～4.5%、Ti：0.1%～0.4%、C：0.035%～0.1%、Sn、Sb、Pb、Bi、Ge、As、Pの一種または二種以上を合計で0.005%～0.05%含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施すことを特徴とする皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項2】 質量で、Si：2%～4.5%、Ti：0.1%～0.4%、C：0.035%～0.1%、Sn、Sb、Pb、Bi、Ge、As、Pの一種または二種以上を合計で0.005%～0.05%含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施し、次いで700℃以上の温度で平坦化焼鈍を行うことを特徴とする皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項3】 質量で、Si：2%～4.5%、Ti：0.1%～0.4%、C：0.035%～0.1%、Sn、Sb、Pb、Bi、Ge、As、Pの一種または二種以上を合計で0.005%～0.05%含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施し、次いで700℃以上の温度で平坦化焼鈍を行い、更に絶縁コーティングを形成することを特徴とする皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の方法で製造された方向性電磁鋼板に、磁区細分化処理を施したことを特徴とする皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はTiを含有する皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板とその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

方向性電磁鋼板は変圧器、回転機、リアクトル等の鉄心材料として、工業的に最も一般的に用いられる軟磁性材料である。方向性電磁鋼板は、物理学で用いられるミラー指数で $\langle 100 \rangle$ と表現される、結晶の格子を基準にした際の最も容易に磁化される方位を、各結晶粒毎に比較的揃えられており、従って多結晶鋼板でありながら単結晶鋼板であるかのごとく特定方向への磁化特性が優れた、工業製品として望ましい材料である。

【 0 0 0 3 】

方向性電磁鋼板は、一般に二次再結晶と呼ばれる現象を活用して結晶の磁化容易軸を特定方向に揃えるのであるが、工業技術として公に開示された例は、P. N. Gossによる、U. S. Pat. 1965559（1934年）、田口と坂倉の特公昭33-4710号公報、今井と斎藤の特公昭38-8214号公報等がある。当該技術に依れば、二次再結晶はシリコンを多く含んだ鋼に、インヒビターと通称される第二分散相としてMnS他、種々の化合物を析出させ、冷間圧延と焼鈍を組み合わせることで二次再結晶を発現させている。ところでこれらの製造方法の共通の特徴として、冷延後、仕上焼鈍に先立って、脱炭焼鈍を行うということがある。

【 0 0 0 4 】

ここで、炭素は二次再結晶の進行それ自体には全く不要な元素であるが、田口と坂倉の方法では、MnSとAlNを適切に分布析出させるための成分、即ち二次再結晶の準備のための元素で二次再結晶のための焼鈍工程前に鋼中から除去しなければならない。また、この方法では、熱延に先立って鋼塊またはスラブの加熱を1350℃以上という超高温で実施しなければならない。この負担を回避するために菅らは特開昭59-56522号公報に開示される新たな技術を開発し、そしてこの方法であれば炭素を予め鋼中に含有させる必要性が低下し脱炭焼鈍を省略する事も可能と考えられるが、この方法では冷間圧延から二次再結晶焼鈍に至るまでに鋼板外部から窒素を鋼中にドーピングする必要があり結果としての焼鈍工程導入は避けられない。

【0005】

結論的に言えば、従来技術においては、二次再結晶の冶金原理に鑑みて元来不要な脱炭焼鈍もしくは冷延と二次再結晶焼鈍に挟まれた独立工程としての焼鈍工程を、省略することが困難である。この課題については、河面らによる発明、例えば特開昭55-73818号公報等が更なる検討対象と成りうる。上述した技術においては旧来の方法を応用し、溶製段階で鋼中に炭素を含有させず、二次再結晶鋼板を得ることに成功した。しかし、実際には二次再結晶焼鈍に先立つ冷延後の焼鈍を完全には省略できない。その理由は方向性電磁鋼板の製品要件である皮膜を形成するために、鋼板表面に僅かな酸化層を形成させて二次再結晶焼鈍に必要な焼鈍分離剤の一部と反応させなければならず、そのための湿潤雰囲気中焼鈍を導入する方が技術的に容易であったと考えられる。さらには、熱延に先立つ鋼塊あるいはスラブの加熱温度が1350℃以上の超高温でなければならず大きな負担を強いられる技術であることに変わりはない。

【0006】

これに対して、本発明者らは、鋼にTi, Cを適量添加しTiC析出物をインヒビターとして析出させて、冷延板を直接仕上焼鈍に供する事で方向性電磁鋼板を製造する方法を開発した。本発明による方法では、二次再結晶後不要となったTiCインヒビターはやがて鋼板表面に偏析析出し皮膜模様となって、方向性電磁鋼板の製品要件を満たすことが可能となる。即ち、仕上焼鈍に先立つ鋼板表面での酸化層形成を不要とすることができる。さらにはスラブ加熱温度は1250℃と普通鋼と同等であり、負担の少ない製造技術として成立しうることを明らかにした。

【0007】

一方、TiCインヒビターには、改善すべき点があった。それ以前に用いられていた、例えばMnSやAlNは、SやNが鉄中にさほど固溶限を持たないため分解しにくく、二次再結晶が発現する高温においても粒界移動選択のためのピン止め力を大いに発揮するが、TiCは高温でのピン止め力が比較的容易に劣化しやすい。そのため、二次再結晶そのもの、あるいは良好な結晶方位を持って二次再結晶したものの歩留まりが低下し、工業的な生産が不安定化しやすく、しかも

、この事実は、例えば、工業的に 20 t になるような大型コイル状で生産する場合、コイル表面と内部の間の熱伝達に時間がかかるため内部を二次再結晶最適温度に持ちきたそうとすると表面部の温度が上がりすぎて部分的に二次再結晶不良を生じて歩留まり低下をもたらすことになる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、脱炭焼鈍を省略する技術として T i C をインヒビターとして用い、また T i C 皮膜を密着性良く有する方向性電磁鋼板の製造方法において、二次再結晶を安定して発現せしめる方向性電磁鋼板とその製造方法を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らが第一課題と捉え検討に着手したのは、二次再結晶のための T i C 析出分散相の熱的安定化であった。そこで先ず、工業生産時に発生が想定しうる様々な仕上焼鈍熱サイクルを実験室で再現し、その過程での T i C 析出物の分布状態および結晶粒界の移動変化等を詳細に解析した。その結果明らかになったのは、鋼中 T i C の総量は必ずしも減少せず、むしろ T i C の析出サイズが大きくなってその個数が減ることにより粒界移動阻止力が低下することを突き止めた。すなわち、析出物のピン止め力はその数およびその断面積に比例するが、総量一定で析出サイズが大きくなると数はサイズの 3 乗で減少し、断面積はサイズの 2 乗で増加し、その結果ピン止め力は析出サイズに反比例して減少するのである。

【0010】

次に、本発明者らはなぜ T i C が容易に粗大化するのかを検討した。一つの T i C 析出物が粗大化するためには、その他に固溶する T i C が存在しなければならず、そして、その後 C が拡散しなければならない。成分的に熱力学的に固溶する条件ではないので、極めて拡散しやすい C が T i C の固溶および再析出を活性化させているのではないかと考えた。すなわち、析出物表面での C の分離付着が極めて容易であって、それが粗大化の原因なのではないかと考えたのである。この発想に基づいて、T i C 析出物の表面活性度を低下させることのできる元素があるのではないかと考え、様々な元素の添加を試みた。その結果、S n、P、S

b、Pb等の元素を添加してTiC析出物の高温での粗大化を観察し、確かに粗大化が抑制されていることを見出した。例えば、図1に、Pを0.01%添加した際のTiCの冷延板（図1（a））および二次再結晶進行途中（図1（b））での電子顕微鏡観察結果を示す。両者においてTiC析出物の大きさ、数、分布状態が殆ど変化しておらず、TiCの熱的安定性が改善されたことを実証している。

【0011】

これらの知見を元に二次再結晶検証実験の結果、極めて安定した二次再結晶が確かに実現され、新たな根幹技術となりうることを知見した。そこで、引き続き種々の成分系を有する鋼を作製し、二次再結晶実験および電磁鋼板の製品要件としての皮膜形成状態の分析、更に製品板の磁気特性評価を通じて本発明を完成させるに至った。本発明は上述の知見に基づいてなされたもので、その要旨は次のとおりである。

（1）質量で、Si：2%～4.5%、Ti：0.1%～0.4%、C：0.035%～0.1%、Sn、Sb、Pb、Bi、Ge、As、Pの一種または二種以上を合計で0.005%～0.05%含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施すことを特徴とする皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

（2）質量で、Si：2%～4.5%、Ti：0.1%～0.4%、C：0.035%～0.1%、Sn、Sb、Pb、Bi、Ge、As、Pの一種または二種以上を合計で0.005%～0.05%含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施し、次いで700℃以上の温度で平坦化焼鈍を行うことを特徴とする皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

（3）質量で、Si：2%～4.5%、Ti：0.1%～0.4%、C：0.035%～0.1%、Sn、Sb、Pb、Bi、Ge、As、Pの一種または二種以上を合計で0.005%～0.05%含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施し、次いで700℃以上の温度で平坦化焼鈍を行い、更に絶縁コーティングを形成

することを特徴とする皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

(4) 上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の方法で製造された方向性電磁鋼板に、磁区細分化処理を施したことを特徴とする皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板。

【0012】

【発明の実施の形態】

次に、本発明で規定した化学成分組成の限定理由について述べる。

【0013】

Siは、4.5%を超えると脆化が激しくなり、スリット、剪断等の加工で所定の形状を得ることが困難になることから4.5%以下とした。2%を下回ると、商用周波数における使用で発生するエネルギー損失のうちの渦電流損が増大して磁気特性が劣化するので、2%以上とした。

【0014】

Tiは、0.1%を下回ると電気機器成型時の熱処理でTiC皮膜の分解が発生するので0.1%以上とした。0.4%を超えると同じ熱処理時に雰囲気と反応して鋼中に介在物を発生させるので0.4%以下とした。

【0015】

Cは、溶製時点で0.035%を下回ると冷延後の高温焼鈍で二次再結晶が現れないので0.035%以上とした。0.1%を超えると、二次再結晶完了後の純化焼鈍で鋼中の炭素量を0.0005%以下とすることが困難なので0.1%以下とした。

【0016】

Sn、Sb、Pb、Bi、Ge、As、およびPのうちの一種または二種以上の添加については、P添加の例を図1に示したように、仕上焼鈍前と焼鈍途上でTiC析出物の形態が変化せず二次再結晶の安定化が実現されたが、0.005%未満の添加の場合、いずれの元素においてもその効果が十分発現されなかったため、0.005%以上とした。0.05%を超えると、二次再結晶方位が極端に劣化すること、二次再結晶後に不要となったTiCを取り除く作業である純化が極めて困難になること、あるいはTiと化合して新たな析出物を形成し鋼その

ものの性質を劣化させる等の困難が発生するので0.05%以下とした。

【0017】

二次再結晶および純化を完遂するために仕上焼鈍は高温で行うが、そのためにコイルの巻状態如何では自重で形状が若干ひずむことがある。電気機器に組み込む際にはこれを形状矯正する必要がある、そのために平坦化焼鈍を行うことが有用である。

【0018】

本発明における仕上焼鈍後、鋼板表面にTiCからなる極めて密着性良く強固な皮膜が形成されるが、これは完全な絶縁体ではないので、電気機器に組み込む際の特性向上を図るために絶縁コーティングの塗布、焼き付けを行うことは有用である。

【0019】

このようにして得られた方向性電磁鋼板の表面に傷導入、歪み付与、溝形成および異物混入のいずれかの公知の手段によって磁区を細分化すると鉄損が大きく低減する効果がある。TiC皮膜材にこの様な処置を施した場合、TiC皮膜を有さない従来の材料に比べて皮膜の軟化、張力の低下が見られず極めて有利である。

【0020】

【実施例】

(実施例1)

Si:3.5%、Ti:0.2%、C:0.05%を含有し、表1に示すSn、Sb、Pb、Bi、Ge、As、Pの成分の1種または2種以上添加した鋼を真空溶製し、180mm厚、450mm幅で連続鑄造して4tスラブとし、1250℃でスラブ加熱した後2.3mm厚まで熱延し、さらに6連タンデム冷延機で0.23mm厚まで冷延してコイル状に巻取り、乾水素中で950℃まで加熱した後2時間保定し、さらに1150℃まで昇温して20時間保持した。その後、コイルを展開し長さ100mおきに試料採取して幅エッジから50mm、150mm、250mm、350mm位置でエプスタイン試料を作成し、合計200点の磁気測定を行い、得られたB8値の平均値を表1に掲げた。比較材においては二次再結晶不良が発生する個所が多く、その評価はB8値で行うのが簡便かつ明瞭であ

るので、平均B8値が低いのは安定生産が為されなかったことを意味する場合もある。なお、表中「—」は分析値が0.001%以下であったことを示す。

【0021】

【表1】

表 1

符号	Sn (%)	Sb (%)	Pb (%)	Bi (%)	Ge (%)	As (%)	P (%)	磁性 B8 (T)	
A	0.003	—	—	—	—	—	—	1.78	比較材
B	0.007	—	—	—	—	—	—	1.91	本発明
C	0.041	—	—	—	—	—	—	1.89	本発明
D	0.123	—	—	—	—	—	—	1.64	比較材
E	—	0.001	—	—	—	—	—	1.69	比較材
F	—	0.016	—	—	—	—	—	1.92	本発明
G	—	0.220	—	—	—	—	—	1.72	比較材
H	—	—	0.001	—	—	—	—	1.69	比較材
I	—	—	0.006	—	—	—	—	1.88	本発明
J	—	—	0.086	—	—	—	—	1.74	比較材
K	—	—	—	0.004	—	—	—	1.81	比較材
L	—	—	—	0.008	—	—	—	1.90	本発明
M	—	—	—	0.064	—	—	—	1.80	比較材
N	—	—	—	—	0.003	—	—	1.78	比較材
O	—	—	—	—	0.013	—	—	1.91	本発明
P	—	—	—	—	0.067	—	—	1.68	比較材
Q	—	—	—	—	—	0.002	—	1.76	比較材
R	—	—	—	—	—	0.035	—	1.91	本発明
S	—	—	—	—	—	0.075	—	1.63	比較材
T	—	—	—	—	—	—	0.003	1.75	比較材
U	0.003	—	—	—	—	—	0.003	1.94	本発明
V	—	0.001	—	—	—	—	0.003	1.76	比較材
W	—	—	—	0.004	—	—	0.003	1.93	本発明
X	—	—	—	—	—	—	0.016	1.91	本発明
Y	—	—	—	—	—	—	0.027	1.92	本発明
Z	—	0.016	—	—	—	—	0.027	1.91	本発明
AA	—	—	—	—	—	—	0.045	1.89	本発明
AB	—	—	0.006	—	—	—	0.045	1.80	比較材
AC	—	—	—	—	0.013	—	0.045	1.73	比較材
AD	—	—	—	—	—	0.035	0.045	1.70	比較材

【 0 0 2 2 】

表 1 において、本発明材に絶縁コーティングを塗布し、さらに表 2 に掲げる磁区制御方法を適用し鉄損を評価したところ、下記の特性が得られた。本発明材において磁区制御効果が明瞭に現れている。

【 0 0 2 3 】

【表 2】

表 2

符号	磁性： B8 (T)	磁区制御前鉄損： w17/50 (W/kg)	磁区制御方法	磁区制御前鉄損： w17/50 (W/kg)
B	1.91	0.83	レーザー照射	0.73
C	1.89	0.85	レーザー照射	0.75
F	1.92	0.82	レーザー照射	0.70
I	1.88	0.87	レーザー照射	0.77
L	1.90	0.85	溝形成	0.76
O	1.91	0.81	溝形成	0.74
R	1.91	0.83	溝形成	0.73
U	1.94	0.82	レーザー照射	0.69
W	1.93	0.83	溝形成	0.71
X	1.91	0.81	異物打ち込み	0.76
Y	1.92	0.82	異物打ち込み	0.76
Z	1.91	0.81	レーザー照射	0.72
AA	1.89	0.86	レーザー照射	0.73

【 0 0 2 4 】

【発明の効果】

本発明により、強固な TiC 皮膜を極めて密着性良く有する方向性電磁鋼板を工業的に安定に、歩留まり良く製造することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

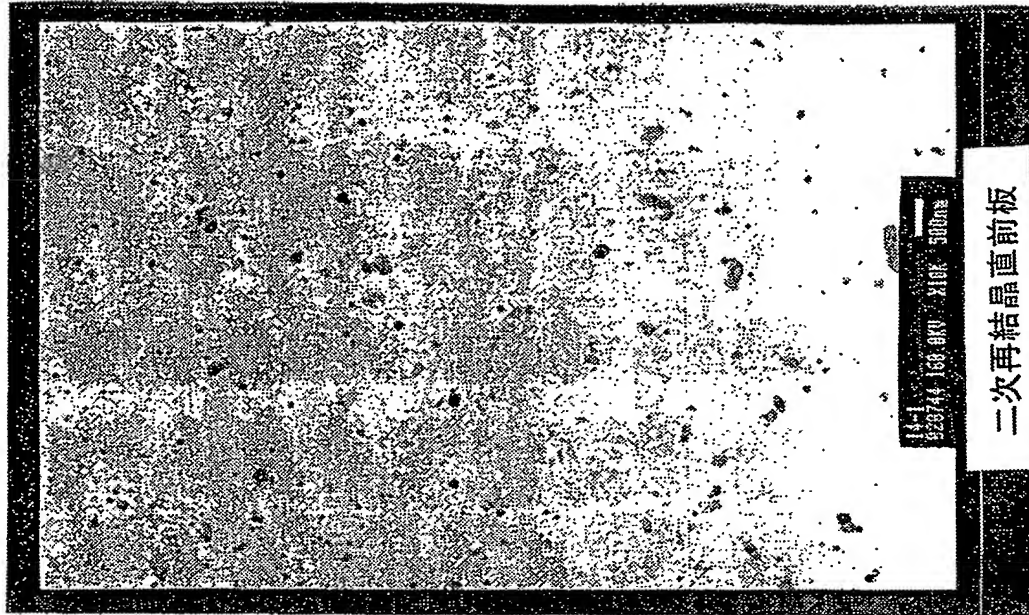
図 1 (a) は、P を 0.01% 添加した際の冷延板の TiC 析出物の電子顕微鏡観察写真であり、図 1 (b) は同量の P を含む二次再結晶進行途上板 (950℃で 1 時間保定後) の内部での TiC 析出物の電子顕微鏡観察写真である。

【書類名】

図面

【図 1】

図 1



(b)



(a)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 TiCをインヒビターに用い、脱炭焼鈍を省略でき、さらに密着性の極めて良好なTiC皮膜を形成させ、2次再結晶の安定した方向性電磁鋼板とその製造方法を提供する。

【解決手段】 質量%で、Si：2～4.5%、Ti：0.1～0.4%、C：0.035～0.1%を含有し、更にSn、Sb、Pb、Bi、Ge、As、Pの一種または二種以上の合計を0.005%～0.05%。含有する皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板とその製造方法。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006655]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

氏 名 新日本製鐵株式会社